

eine halbe negative Ladung tragen. Damit sind beide Kriterien für metallisches Verhalten – reine Stapel und gebrochene Ladung – erfüllt. Die Gleichstromleitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur $12 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[8]; nähere Untersuchungen der Transporteigenschaften sind im Gange. Es fällt auf, daß die tcnq-Moleküle längs des Stapels eine für tcnq-Salze seltene Zickzack-Anordnung bilden (Abb. 3), wie sie für die Radikalkationenstapel einiger organischer Supraleiter typisch ist^[2b].

Senkrecht zu den tcnq-Stapeln gibt es einen zweiten Stapeltyp (Abb. 1): gemischte Stapel aus jeweils zwei Komplexationen und einem Anion tcnq[⊖] mit voller negativer Ladung. Solche gemischte Stapel treten bei Charge-Transfer-Komplexen wesentlich häufiger auf als getrennte Stapel^[11], wenn auch die beobachtete Reihenfolge (ein Acceptor nach jeweils zwei Donoren) selten ist. Diese Stapel führen nicht zu hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Titelverbindung 2 repräsentiert durch das Vorliegen sowohl reiner als auch gemischter Stapel, die senkrecht zueinander angeordnet sind, einen neuen Strukturtyp für molekulare Elektronenleiter.

Eingegangen am 8. August 1984 [Z 953]

- [1] a) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; b) P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 229.
 [2] a) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, im Druck. b) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.
 [3] H. Endres, *Angew. Chem.* 94 (1982) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 524; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1309.
 [4] H. Endres, A. Bongart, D. Nöthe, I. Hennig, D. Schweitzer, H. Schäfer, H. W. Helberg, S. Flandrois, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [5] Kristallzucht: In einem Reagensglas wird eine Lösung von Li(tcnq) in 1-Butanol mit einer Lösung von [Pt(oaoH₂)₂]Cl₂ in Methanol überschichtet. Neben einer großen Menge nadelförmiger Kristalle von 1 erhält man nach einigen Tagen einzelne Kristalle von 2, die sich durch ihr tafelförmiges Aussehen gut erkennen lassen.
 [6] Triklin, P1, a = 636.04(7), b = 1117.3(2), c = 1743.3(2) pm, $\alpha = 87.98(1)$, $\beta = 80.21(1)$, $\gamma = 87.14(1)$ °, $V = 1219 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.01 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{ber.}} = 58.8 \text{ cm}^{-1}$; monochromatisierte Mo κ -Strahlung, 7300 beobachtete ($I > 3\sigma(I)$), unabhängige, empirisch absorptionskorrigierte Reflexe, $R_w(R) = 0.036(0.040)$ unter Berücksichtigung von 16 der 17 symmetriuneabhängige H-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51090, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] S. Flandrois, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2744.
 [8] I. Hennig, D. Schweitzer, persönliche Mitteilung.

Carbaboranylnickel-Komplexe mit dem neuen η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden**

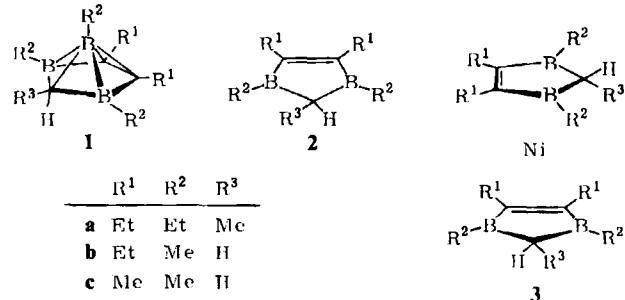
Von Thomas Kuhlmann, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

In memoriam Earl M. Muetterties

Polyedrische *nido*-Dicarbaborate $C_2B_{n-2}H_{n-2}^{2-}$ reagieren an den pentagonalen Öffnungen mit Metallionen und Metallkomplexfragmenten zu *clos*-Carbametallaboranen^[11]. Vom *nido*-Tricarbahexaborat-Ion $C_3B_3H_6^{2-}$ sind Alkylderivate des 2,3,4-Isomers^[21] und Tricarbonylmangan-Komplexe (η^5 -C₃B₃H₄R₂)Mn(CO)₃ (R = H, Me) bekannt. Versuche zur Herstellung des 2,3,5-Tricarbahexaborans 1 aus dem 2,3-Dihydro-1H-1,3-diborol 2 und potentiellen Borandiyli-Generatoren verliefen bisher erfolglos^[3].

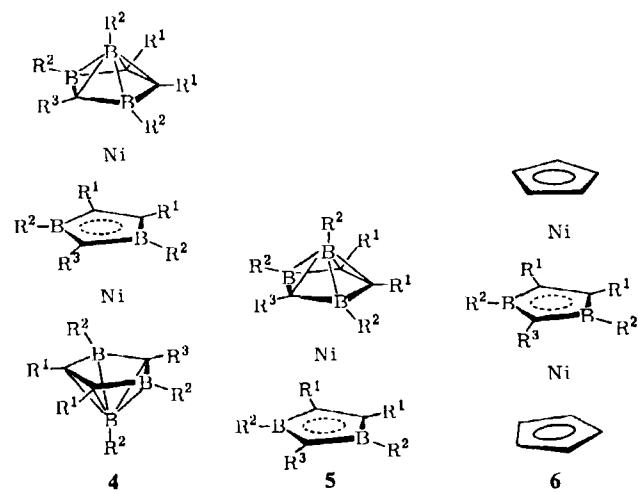
[*] Prof. Dr. W. Siebert, T. Kuhlmann, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.



Scheme 1.

Wir berichten über die unerwartete Bildung der (η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexe 4, 5 und Ni(5)₂ bei Umsetzungen von Bis(allyl)nickel mit 2 im Molverhältnis 1:2. Erstmals ist der grüne, paramagnetische Bis(carbaboranyl)tripeldecker-Sandwich 4b in Spuren bei der Synthese von Bis[η^3 -allyl](μ , η^5 -2,3-dihydro-1H-1,3-diborolyl)nickel-nickel-Komplexen erhalten worden^[4]. Aus dem Primärprodukt 3b entstehen 4b^[5] sowie wenig diamagnetisches 5b^[5] und Ni(5b)₂ durch Methylborandiyl-Übertragung und Aufstockung in einem noch zu klärenden Reaktionsablauf. Den Beweis der Carbaboranbildung aus 3 lieferte die Umsetzung von Ni(η^3 -C₃H₅)₂ mit 2c unter milden Reaktionsbedingungen. Der goldgelbe Sandwich-Komplex 3c^[6] wandelt sich langsam bei 20°C in 4c, den türkisfarbenen Tetradecker-Sandwich-Komplex Ni(5c)₂ sowie in dunkle Oligomere^[7] um. Im Gegensatz dazu wird bei dem sterisch gut abgeschirmten 3a keine (Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexbildung beobachtet^[8].



Scheme 2. a, b, c: siehe Scheme 1.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von 4b und den NMR-Daten des diamagnetischen Anions 4b^{0[5]} folgt eine Tripeldecker-Sandwich-Anordnung, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wird^[9]. Im Molekül (Abb. 1) nehmen die benachbarten Liganden angenähert *trans*-Konformation ein. Die Ebenen durch den zentralen Ring und die Basis der Carbaboranyl-Liganden (Abweichungen $< 0.04 \text{ \AA}$) sind parallel, die Ni-Atome befinden sich näher am Carbaboranyl-Ring als am μ -Liganden (1.69, 1.70 bzw. 1.73, 1.74 Å). Im Carbaboranyl-Sandwich 5b sind Bindungslängen und -winkel ähnlich wie in 4b^[10]. Da die isolobalen C₃B₃H₆²⁻ und C₅H₅²⁻-Liganden jeweils fünf Elektronen zur Komplexbindung beisteuern, sind die 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Verbindungen 4, 5 und Ni(5)₂

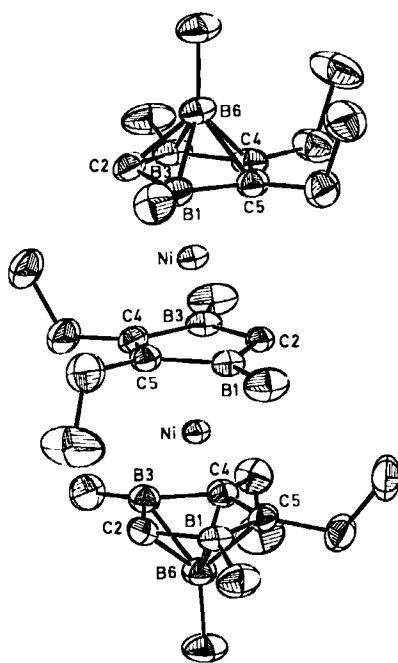


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] (Standardabweichungen ± 0.005 Å) Carbaboranyl-Ligand: B1(3)-C2 1.549-1.559, B1(3)-C4(5) 1.558-1.566, C4-C5 1.484, 1.485, B6-B1(3) 1.810-1.822, B6-C2 1.661, 1.674, B6-C4(5) 1.694-1.730; μ -Ligand: B1(3)-C2 1.534, 1.542, B1(3)-C4(5) 1.586, 1.577, C4-C5 1.436.

die elektronischen Analoga zu den η^5 -Cyclopentadienyl(2,3-dihydro-1H-1,3-diborolyl)nickel-Komplexen. So mit hat **4** wie der paramagnetische Tripeldecker-Sandwich **6^[11]** 33 Valenzelektronen.

Eingegangen am 23. Juli,
ergänzt am 10. September 1984 [Z 935]

- [1] M. F. Hawthorne in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975; R. N. G. Grimes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 459.
[2] J. W. Howard, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 263.
[3] K. Stumpf, unveröffentlicht.
[4] T. Kuhlmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983; T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 1046.
[5] **4b/5b**: 2.8 mmol Ni(η^5 -C₅H₅)₂ und 5.4 mmol **2b** werden in 10 mL Toluol 20 min am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels

6 H), 1.07 (t, 6 H), 1.8-2.3 (m, 8 H), 3.95 (s, 1 H), 4.20 (s, 1 H). MS: m/z 378 (M^+ , 100%). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = -3.9 (s, 1 B, apex), 13.4 (s, 2 B), 37 (br., 2 B, η^5 -C₅B₂). **3b** wandelt sich bei 20°C analog **3c** in **5b** und Ni(**5b**)₂ um [8].

- [6] **3c**: 4.5 mmol Ni(η^5 -C₅H₅)₂ und 9.2 mmol **2c** [12] werden in 20 mL Petrolether 30 min bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Sublimation ab 50°C/10⁻³ Torr **3c** (2.8 mmol, 62%; F_p > 60°C (rasche Umwandlung)). ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -2.32 (d, 2 H), 0.13 (d, 2 H), 0.39 (s, 6 H), 0.70 (s, 6 H), 1.48 (s, 6 H), 1.59 (s, 6 H). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 45.1 (s, 2 B), 39.4 (s, 2 B). MS: m/z = 298 (M^+ , 77%).
[7] Ni(**5c**)₂: Beim Umkristallisieren von **3c** in CH₂Cl₂ entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der durch Sublimation ab 155°C/10⁻³ Torr Ni(**5c**)₂ isoliert wird. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.84 (s, 6 H), 0.63 (s, 12 H), 0.69 (s, 12 H), 1.41 (s, 12 H), 1.43 (s, 12 H), 3.04 (s, 2 H), 3.08 (s, 2 H). MS: m/z = 702 (46%). Der Sublimationsrückstand enthält laut EI-, FD- und FAB-Massenspektren Oligomere mit Massendifferenzen von 177 (\cong ⁵⁸Ni(C₃¹¹B₂Me₄H), Stapeleinheit der Oligomere) und den berechneten Isotopenmustern.
[8] W. Siebert, J. Edwin, W. Herter, unveröffentlicht.
[9] **4b**: P_2/a , a = 24.821(7), b = 15.043(5), c = 9.256(4) Å, β = 94.36(2) $^\circ$, V = 3446.1 Å³, Z = 4; R = 0.037 für 6933 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo κ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Pritzkow, unveröffentlicht.
[11] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582.
[12] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

Cyclisierung von 3-Allyloxycarbonsäuren zu Tetrahydrofuranen durch Kolbe-Elektrolyse**

Von Matti Huhtasaari, Hans J. Schäfer* und Lisa Becking
Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

5-Hexenyl-Radikale cyclisieren in einer 5-exo-trig-Reaktion^[1] zu Fünfringen^[2]. Diese Addition wurde jüngst für elegante Synthesen carbo-^[3] und besonders heterocyclischer^[4] Fünfringe genutzt.

Bei der gemischten Kolbe-Elektrolyse ungesättigter Carbonsäuren R-CH=CH-(CH₂)_n-CO₂H fanden wir für n=4 bzw. 5 als Nebenprodukte substituierte Cyclopentane bzw. Cyclohexane^[5]. Wir können nun zeigen, daß sich diese anodische Cyclisierung zur Umwandlung von 3-Allyloxycarbonsäuren **2** in substituierte Tetrahydrofuranen **5** anwenden läßt (Tabelle 1). Die 3-Allyloxycarbonsäuren

Tabelle 1. Gemischte Kolbe-Elektrolyse von 3-Allyloxycarbonsäuren **2** mit Carbonsäuren **3** zu substituierten Tetrahydrofuranen **5** (und Ethern **6**).

Nr.	R ¹	R ²	Carbonsäuren		R ⁴	2 : 3 [a]	Produkte	Ausb. [%]	Ausb. [%]	
			”	R ³						
1	2a	H	H	H	3a	CH ₃	5aa	36 [b]	6aa	25 [b]
2	2b	H	CH ₃ [c]	H	3a	CH ₃	5ba	42 [b]	6ba	24 [b]
3	2c	H	H	CH ₃	3a	CH ₃	5ca	71 [b]	6ca	13 [b]
4	2d	CH ₃	H	CH ₃	3a	CH ₃	5da	70 [b]	6da	1 [b]
5	2d	CH ₃	H	CH ₃	3b	(CH ₂) ₂ CH ₃	5db	52		
6	2d	CH ₃	H	CH ₃	3c	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	5dc	41		
7	2e	-(CH ₂) ₂ -	H	3a	CH ₃		5ea	65 [b]	6ea	9 [b]
8	2e	-(CH ₂) ₂ -	H	3d	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃		5ed	41 [d, e]		
9	2e	-(CH ₂) ₂ -	H	3e	CH ₂ CO ₂ CH ₃		5ee	43 [e, f]		
10	2f	-(CH ₂) ₃ -	H	3a	CH ₃		5fa	53 [b]		

[a] Molverhältnis. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [c] *trans*-Isomer. [d] R⁴ = (CH₂)₂CO₂H. [e] Nach Verseifung. [f] R⁴ = CH₂CO₂H.

sublimiert ab 65°C/10⁻² Torr **5b** (0.05 mmol, 2%, F_p = 47°C) und ab 130°C/10⁻² Torr **4b** (0.2 mmol, 15%, F_p = 81°C); MS: m/z 609 (M^+ , 100%). **4b**⁰ (erhalten aus **4b** und Kalium): ¹H-NMR ([D₆]THF): δ = -0.85 (s, 6 H, B-CH₃, apex), 0.44 (s, 12 H), 0.55 (s, 1 H), 0.63 (s, 6 H), 1.03 (t, 6 H), 1.18 (q, 4 H), 1.61 (q, 4 H), 1.8-1.9 (m, 8 H), 2.23 (s, 2 H). ¹¹B-NMR ([D₆]THF): δ = 10 (br., 6 B), -24.7 (s, 2 B, apex). - **5b**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.51 (s, 3 H), 0.53 (s, 6 H), 0.74 (s, 6 H), 0.87 (t,

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. M. Huhtasaari, cand. chem. L. Becking
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 31. Mitteilung: D. Hermeling, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 233.